



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09040687 A**(43) Date of publication of application: **10 . 02 . 97**

(51) Int. Cl.

**C07H 15/12****A61K 7/46****C07H 15/18****C11B 9/00**(21) Application number: **07214275**(22) Date of filing: **31 . 07 . 95**(71) Applicant: **T HASEGAWA CO LTD**(72) Inventor: **MATSUMOTO MITSUKI  
ITO MASAMICHI  
IWAMOTO MINORU**(54) **SUBSTITUTED GLUCOSAMINE DERIVATIVE AND  
PERSISTENT PERFUME COMPOSITION**

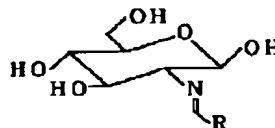
(e.g. a citral) in the presence of a base in a polar organic solvent.

(57) Abstract:

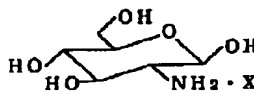
COPYRIGHT: (C)1997,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new substituted glucosamine derivative capable of imparting persistent perfume and taste to a food and drink, a perfume, a health, sanitary or pharmaceutical material, etc., when it is added to them as an active component of a persistent perfume composition by reacting a glucosamine with an aldehyde.

**SOLUTION:** A new substituted glucosamine derivative (e.g. citrilidene-D- glucosamine) expressed by formula I (R is an aliphatic aldehyde residue, an aromatic aldehyde residue or an alicyclic aldehyde residue). The derivative generates a perfume compound when it becomes into contact with water in air, sweat perspired from a human body or an enzyme in a plant or a microorganism such as indigenous bacterium grows on a human body, and it can impart persistent perfume and taste to consumer goods such as a food and drink, a perfume, a health, sanitary or pharmaceutical material, etc., when it is added to them as an excellent persistent perfume composition. This derivative is obtained by reacting a glucosamine salt of formula II (X is an inorganic acid such as hydrochloric acid or sulfuric acid) with an aldehyde of the formula RCHO



I



II

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-40687

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 H 15/12			C 0 7 H 15/12	
A 6 1 K 7/46	3 6 5		A 6 1 K 7/46	3 6 5
C 0 7 H 15/18			C 0 7 H 15/18	
C 1 1 B 9/00			C 1 1 B 9/00	X V
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)				

(21)出願番号	特願平7-214275	(71)出願人	000214537 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号
(22)出願日	平成7年(1995)7月31日	(72)発明者	松本 満樹 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内
		(72)発明者	伊藤 雅通 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内
		(72)発明者	岩本 実 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 小林 正明

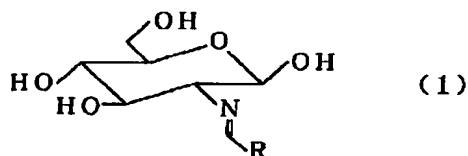
(54)【発明の名称】 置換グルコサミン誘導体および持続性香料組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、従来文献未記載の下記式(1)で表される香料化合物置換のグルコサミン誘導体を提供すること及び該誘導体を有効成分とする持続性香料組成物を提供することにある。

【解決手段】 下記式(1)

【化1】



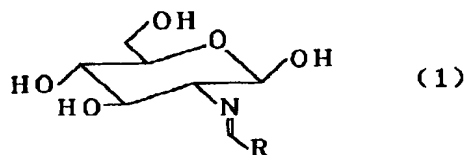
式中、Rは脂肪族アルデヒド残基、芳香族アルデヒド残基もしくは脂環族アルデヒド残基を示す、で表される香料化合物置換のグルコサミン誘導体を含有する持続性香料組成物を飲食品類、香粧品類、保健・衛生・医薬品などの消費材に配合して、該消費材にアルデヒド調の持続性香気香味特性を付与する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

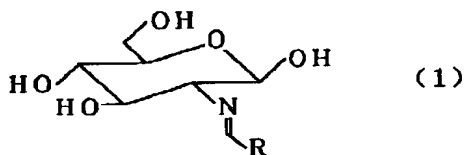
【化1】



〔式中、Rは脂肪族アルデヒド残基、芳香族アルデヒド残基もしくは脂環族アルデヒド残基を示す、〕で表される置換グルコサミン誘導体。

【請求項2】 下記式(1)

【化2】



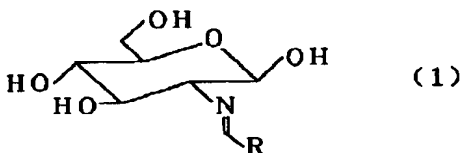
〔式中、Rは脂肪族アルデヒド残基、芳香族アルデヒド残基もしくは脂環族アルデヒド残基を示す、〕で表される置換グルコサミン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする持続性香料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、従来文献未記載の下記式(1)

【化3】



〔式中、Rは脂肪族アルデヒド残基、芳香族アルデヒド残基もしくは脂環族アルデヒド残基を示す、〕で表される置換グルコサミン誘導体並びに該式(1)の化合物を有効成分として含有することを特徴とする持続性香料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】香料配糖体などの香料化合物の前駆体物質は、該配糖体のグルコシド結合が除々に切断されて経時的に香料化合物を揮散させるため、該化合物の香気香味特性を持続させる作用を有する香料誘導体として、従来から注目され、数多くの提案がなされている。本発明者らも、香料化合物の前駆体物質である香料配糖体について以前から研究を行い、幾つかの提案を行っている。例えば、香料配糖体を有効成分として含有することを特徴とする植物体の芳香増強剤(特開平6-336401号公報参照)或いは香料配糖体を有効成分とする人体用徐放性芳香組成物(特願平5-307309号参照)などの提案を行ってきた。これらの提案は、植物体内に存

2

在する酵素或いは人体皮膚常在菌又は人体から発散される汗などとの接触により、該配糖体のグルコシド結合が切断されて除々に香料化合物を発散させて、香気香味特性の持続性に優れた持続性香料組成物の提供を目的とするものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、消費者の嗜好性が多様化してきているに伴い、各種各様の商品の出現が望まれている。特に、飲食品・香粧品業界はこの傾向が強く、消費者の嗜好性に合うバラエティーに富んだ飲食品、香粧品の開発が強く要求されている。これらの要求に対して、飲食品、香粧品の一つの原料素材である香料も従来から提案された香料化合物からだけでは十分には対応しきれず、従来にないユニークな持続性の香気香味特性を有する香料化合物あるいは該化合物の前駆体物質の開発が緊急の課題となってきた。

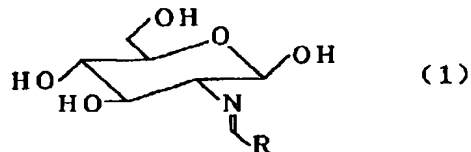
【0004】そこで、本発明者らは、上記の課題を解決するため、従来から行ってきた香料化合物の配糖体の研究を更に推し進めて鋭意研究を続けてきた。その結果、従来文献未記載の前記式(1)で表される置換グルコサミン誘導体は、それ自体、香料化合物の香気香味特性を有していないが、該誘導体を水、植物体内に存在する酵素、人体皮膚常在菌などの微生物あるいは人体から発散される汗などと接触させると、該誘導体のイミノ結合が切断されて除々に香料化合物であるアルデヒド類を揮散させることから、香気香味特性の持続性に優れ、上記の課題を一挙に解決しうる持続性香料組成物として極めて有用であることを見出し本発明を完成した。

【0005】従って、本発明の目的は、従来の文献に未記載の前記式(1)で表される置換グルコサミン誘導体を提供すること、並びに前記式(1)の化合物を有効成分とする持続性香料組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式(1)

【化4】



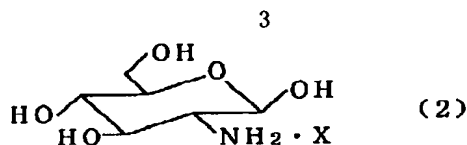
〔式中、Rは、前記したと同義である、〕で表される置換グルコサミン誘導体並びに該誘導体を有効成分として含有することを特徴とする持続性香料組成物を提供することにある。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の式(1)の化合物は、下記式(2)

【化5】

50



〔式中、Xは、塩酸、硫酸等の無機強酸を示す、〕で表されるグルコサミン塩類を極性有機溶媒中、塩基の存在下に、下記式(3)



〔式中、Rは、前記したと同義である、〕で表されるアルデヒド類と反応させることにより容易に合成することができる。以下、本発明の式(1)の化合物の合成法をさらに詳細に説明する。

【0008】グルコサミンは、エビ、カニ等の甲殻類の外骨格の多糖類であるキチンの構成成分として従来からよく知られた化合物であり、式(1)の化合物の合成原料であるグルコサミン塩類は、例えば、塩酸、硫酸等の無機強酸で処理することにより容易に製造できることが知られている。また、グルコサミン塩類は、市場において安価に且つ容易に入手することができる。このようにして入手することのできる式(2)化合物の具体例としては、グルコサミン塩酸塩、グルコサミン硫酸塩等を挙

げることができる。

【0009】本発明の一方の出発原料である式(3)のアルデヒド類は、従来から調合香料素材としてよく用いられている香料化合物で市場において安価に且つ容易に入手することができる。このような式(3)の化合物としては、例えば、アセトアルデヒド、イソプロピルアルデヒド、プロピルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、イソアミルアルデヒド、オクタナール、3-メチル-1-ペンタナール、2-ヘキサナール、2-ヘプタナール、3, 5, 5-トリメチルヘキサナール、ウンデシルアルデヒド、シス-3-ヘキセナール、6-ノネン-1-オール、トランス-4-デセナール、2, 6-ノナジエン-1-オール、ホモシトロネラル、ホモグラニアル、グラニアル、シトロネラル、ネラル、シトラール、ラバンジュラル、ファルネサル、ヒドロキシシトロネラル、メチルチオアクロレイン等のごとき脂肪族アルデヒド類；ペリラルデヒド、4-(4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセン-1-カルボキ

4

\*シアルデヒド、4-(4-メチル-3-ペンテン-1-イル)-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアルデヒド、3, 5-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアルデヒド、ペリラルデヒド、フルフルラル等のごとき脂環族アルデヒド類；ベンズアルデヒド、クミンアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、シンナミックアルデヒド、 $\alpha$ -アミルシンナミックアルデヒド、アニスアルデヒド、バニリン、ピペロナル、ヘリオナル、サイクラメンアルデヒド、リリアール、サリチルアルデヒド、ヘキシルシンナミックアルデヒド等のような芳香族アルデヒド類を挙げることができる。

【0010】この反応の反応温度および反応時間としては、例えば、約-78℃～約150℃程度、より好ましくは約0℃～約50℃の温度範囲内で、約1時間～約50時間程度を採用することができる。反応で使用するアルデヒド類の使用量は、グルコサミン塩類1モルに対して約0.5モル～約50モル、より好ましくは約1モル～約5モルの範囲内を例示することができる。

【0011】また、塩基の種類としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、炭酸カリウムなどを挙げることができる。その使用量は式(2)の化合物1モルに対して、約0.5モル～約2モル程度を採用することができる。更に、反応に用いる極性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール、クロロホルム、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどを挙げることができ、これらの有機溶媒の使用量としては、例えば、式(2)の化合物1重量部に対して約1～約200重量部の範囲内を好ましく例示することができる。反応終了後、洗浄、抽出、再結晶、乾燥などの通常の分離手段を適宜に採用して好収率、好純度で前記式(1)で表される置換グルコサミン誘導体を得ることができる。

【0012】上述のようにして得ることのできる式

(1)化合物としては、例えば、前記したアルデヒド類の残基が置換したグルコサミン誘導体を挙げることができるが、特に好ましい誘導体並びに該誘導体の融点を挙げると以下ようになる。

【0013】

#### 置換グルコサミン誘導体〔(1)化合物〕

#### 融点(℃)

シス-3-ヘキセニル-2-O-グルコサミン	107■110℃(分解)
オクチル-2-O-グルコサミン	100■103℃(分解)
シトロネリル-2-O-グルコサミン	101■104℃(分解)
ベンジル-2-O-グルコサミン	104■110℃(分解)
2-フェニルエチル-2-O-グルコサミン	105■107℃(分解)
シナミル-2-O-グルコサミン	130■135℃(分解)
シトリル-2-O-グルコサミン	114■115℃(分解)
$\alpha$ -アミルシンナミル-2-O-グルコサミン	126■128℃(分解)
2-メチル-3-(4-tert-ブチルフェニル)プロピル-2-O-グルコサミン	111■113℃(分解)

5

2, 4-又は3, 5-ジ'メチル-3-シクロヘキセニルメチリデ'ン-D-グ'ルコサミン  
 7-ヒド'ロキシシトロネリデ'ン-D-グ'ルコサミン  
 トランス-2-ヘキセニリデ'ン-D-グ'ルコサミン  
 $\alpha$ -ヒ'ペ'ロニル'ロビ'リデ'ン-D-グ'ルコサミン  
 4-イソブ'ロベ'ニル-1-シクロヘキセニルメチリデ'ン-D-グ'ルコサミン  
 4-ヒド'ロキシ-3-メトキシフェニルメチリデ'ン-D-グ'ルコサミン  
 3-メチルチオブ'ロビ'リデ'ン-D-グ'ルコサミン

6

105■108℃(分解)  
 104■106℃(分解)  
 108■113℃(分解)  
 105■110℃(分解)  
 117■120℃(分解)  
 118■123℃(分解)  
 90■95℃(分解)

【0014】上記の新規な式(1)で表される香料化合物のグルコサミン誘導体自体は、香気香味特性を有していないが、該誘導体は、水、植物体内に存在する酵素、人体皮膚常在菌などの微生物あるいは人体から発散される汗などと接触することにより、除々に分解されて香料化合物であるアルデヒド類が揮散されてくる。従って、式(1)の化合物を配合した香料組成物は、極めて優れた持続性を有し、持続性香料組成物の調合香料素材として有用である。式(1)化合物の分解により発生してくる式(3)のアルデヒド類は、所謂アルデヒド調と言われる香気香味特性を有しており、アルデヒド調の調合香料組成物には必ず配合される成分である。式(1)の化合物を香料組成物に配合する場合の添加量は、その目的あるいは香料組成物の種類によっても異なるが、例えば、一般的には香料組成物全体量の約0.001~約30重量%の範囲内を例示することができる。

【0015】かくして、本発明によれば、前記式(1)の化合物を有効成分とする香気香味賦与組成物を提供することができ、該組成物を利用して式(1)の化合物を香気香味成分の前駆物質として含有することを特徴とする飲食品類；式(1)の化合物を香気成分の前駆物質として含有することを特徴とする香粧品類；式(1)の化合物を香気香味成分の前駆物質として含有することを特徴とする保健・衛生・医薬品などを提供することができる。

【0016】例えば、果汁飲料類、果実酒類、乳飲料類、炭酸飲料類のごとき飲料類；アイスクリーム類、シャーベット類、アイスキャンディーのごとき冷菓類；和洋菓子類、ジャム類、チューインガム類、パン類、コーヒー、ココア、紅茶、お茶のごとき嗜好品類；和風スープ類、洋風スープ類のごときスープ類；風味調味料、各種インスタント飲料乃至食品類、各種スナック食品類などに持続性に優れた香気香味を付与できる式(1)の化合物の適当量を添加した飲食品類を提供することができ\*

る。また、例えば、シャンプー類、ヘアークリーム類、ポマード類、その他の毛髪用化粧品基剤；オシロイ、口紅、その他の化粧品基剤や化粧品洗剤基剤などに、持続性に優れた香気を付与できる式(1)の化合物の適当量を添加した化粧品類を提供することができる。さらにまた、洗濯用洗剤類、消毒用洗剤類、室内芳香剤その他各種の保健・衛生材料類；医薬品の服用を容易にするための矯味、賦香剤などの保健・衛生・医薬品類を提供することができる。

【0017】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 【実施例】

(実施例1)

#### シトリリデン-D-グルコサミン [式(1)の化合物] の合成。

200mlの三径フラスコにメタノール100ml及び85%の水酸化カリウム3.3g(0.05モル)を仕込み、攪拌する。水酸化カリウムが溶解した後、グルコサミン塩酸塩10.78g(0.05モル)とボウ硝7.1g(0.05モル)を加える。次いで、シトラール15.2g(0.10モル)を10分間で滴下し、反応させる。滴下後、更に室温下で一晩攪拌して反応させた後、濾過する。得られた濾液を濃縮し、濃縮液にエーテルを加えて、洗浄することにより、シトリリデン-D-グルコサミンの結晶14.4gを得た。

融点：114℃~115℃(分解)

収率：92.1%

【0018】(実施例2~8)

#### 各種の置換グルコサミン誘導体 [式(1)の化合物] の合成。

実施例1の製造方法に準じて、各種の置換グルコサミン誘導体をそれぞれ合成した。その結果を表-1に示す。

【0019】

表 1

No	式(3)化合物	式(2)化合物	式(1)化合物	収率(%)
2	シトロネール	グ'ルコサミン塩酸塩	シトロネリデ'ン-D-グ'ルコサミン	43.6
3	ベンズ'アルデ'ヒド'	グ'ルコサミン塩酸塩	ベンジ'リデ'ン-D-グ'ルコサミン	33.3%
4	シナミック'アルデ'ヒド'	グ'ルコサミン硫酸塩	シナミリデ'ン-D-グ'ルコサミン	24
5	シス-3-ヘキセナール	グ'ルコサミン塩酸塩	シス-3-ヘキセニリデ'ン-D-グ'ルコサミン	20.1

7				8
%				
6	オクタール	グルコサミン硫酸塩	オクチリデン-D-グルコサミン	45.2
%				
7	フェニルアセトアルデヒド	グルコサミン塩酸塩	2-フェニルエチリデン-D-グルコサミン	39
.6%				
8	リグストラール	グルコサミン硫酸塩	2,4-又は3,5-ジメチル-3-シクロヘキセニルメチリデン-D-グルコサミン	35.5%

但し、リグストラールの化学名は、2, 4-又は3, 5-ジメチル-3-シクロヘキセニルアルデヒドである。

【0020】（実施例9及び比較例1）シトラールの1%エタノール溶液（比較品1）及び実施例1で合成したシトリリデン-D-グルコサミンの1%エタノール溶液（本発明品1）をそれぞれ調製した。この比較品1の約0.5mlを専門パネラーの左の上腕部及び本発明品1の約0.5mlを専門パネラーの右の上腕部に塗布し、時間の経過による香気の持続性の変化を専門パネラーに\*

\*より比較した。その結果を表-2に示す。但し、表中の各記号は下記の評価を示す。

- 10 — : シトラールの香気の発生が認められない。  
 ± : シトラールの香気の発生がわずかに認められる。  
 + : シトラールの香気の発生がやや認められる。  
 ++ : シトラールの香気の発生がかなり認められる。  
 +++ : シトラールの香気の発生が著しく認められる。

#### 【0021】

表-2

経過時間	滴下時	6時間後	12時間後	1日後	2日後
比較品1	+++	+	±	-	-
本発明品1	±	++	+++	+++	++

【0022】表2の結果から明らかなように、本発明品1のシトリリデン-D-グルコサミンは、上腕部に塗布した直後においてはわずかにシトラールの香気が認められるのみであるが、時間の経過とともにシトラールの香気の発生が著しく認められ、2日後においてもかなりのシトラールの香気が認められ、香気特性の持続性に優れた効果のあることが判明した。一方、比較品1は上腕部に塗布した直後においては著しくシトラールの香気が認められるが、時間の経過とともにシトラールの香気の発生は著しく減少し、12時間後においてはわずかにシトラールの香気が認められるのみで、1日後にはシトラールの香気は認められず、香気の持続性に著しく劣る。これは、シトリリデン-D-グルコサミンを上腕部に塗布※

※すると、該グルコサミンが人体常在菌又は人体中或いは空気中の水分により、除々に分解されてシトラールを発生してくるところから、優れた香気の持続性を示すものと思われる。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明は、従来文献未記載の前記式

(1)で表される香料化合物置換のグルコサミン誘導体を提供することにある。更に、該式(1)の化合物は、空気中の水分、人体から発散される汗、植物体内に存在する酵素、人体皮膚常在菌などの微生物等との接触により、香料化合物を発生し、優れた持続性を有する香料組成物として有用である。